

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2002年4月4日 (04.04.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/26488 A1

(51)国際特許分類: B32B 9/00, C03C 17/36, C23C 14/06

(72)発明者; および

(21)国際出願番号: PCT/JP01/08584

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 村田健治 (MURATA, Kenji) [JP/JP]. 堂下和宏 (DOSHITA, Kazuhiro) [JP/JP]. 中井日出海 (NAKAI, Hidemi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

(22)国際出願日: 2001年9月28日 (28.09.2001)

(74)代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル922号 Tokyo (JP).

(25)国際出願の言語: 日本語

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

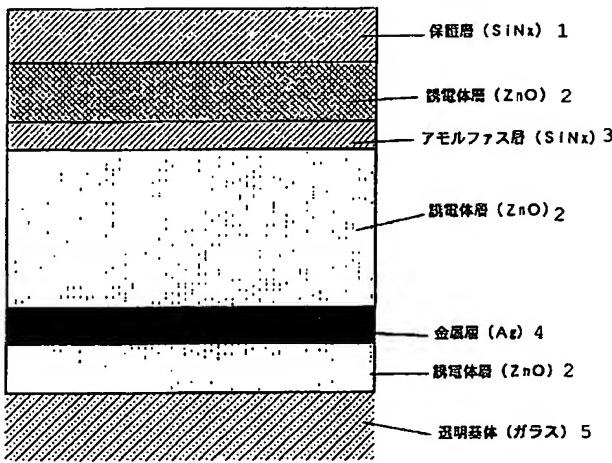
(26)国際公開の言語: 日本語

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[統葉有]

(54) Title: TRANSPARENT LAMINATE HAVING LOW EMISSIVITY

(54)発明の名称: 低放射率透明積層体



- 1...PROTECTIVE LAYER (SiNx)
- 2...DIELECTRIC LAYER (ZnO)
- 3...AMORPHOUS LAYER (SiNx)
- 4...METAL LAYER (Ag)
- 5...TRANSPARENT SUBSTRATE (GLASS)

(57)Abstract: A transparent laminate having low emissivity which has one or more dielectric layers such as a zinc oxide (ZnO) film and one or more metal layers such as a silver (Ag) film being laminated on one another, characterized in that at least one dielectric layer is divided in the direction of film thickness by at least one amorphous layer. The transparent laminate having low emissivity exhibits improved durability of the metal layer, since the formation of a zinc oxide film as a dielectric layer on an amorphous layer causes the collapse of the columnar crystal structure of zinc oxide and, as a result, not only the amorphous layer but also the dielectric layer act also as a barrier preventing the entry of moisture or a gas.

WO 02/26488 A1

[統葉有]



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

---

(57) 要約:

基板上に、酸化亜鉛 (ZnO) 膜等の誘電体層と銀 (Ag) 膜等の金属層とを積層した低放射率透明積層体において、少なくとも 1 層の誘電体層が少なくとも 1 層のアモルファス層によって膜厚方向に分割されていることを特徴とする低放射率透明積層体を提供する。アモルファス層の上に誘電体層として酸化亜鉛膜を形成した場合、酸化亜鉛の柱状結晶構造が崩れ、アモルファス層だけでなく誘電体層も外部からの水分やガスの侵入を防ぐバリアとしても機能するので、金属層の耐久性が向上する。

## 明細書

## 低放射率透明積層体

## 技術分野

本発明は複層ガラス、合わせガラス、電磁波制御機能を有する透明板、面発熱  
5 体、透明電極などとして用いる低放射率透明積層体に関する。

## 背景技術

日射遮蔽性、高断熱性の機構を発揮する低放射率透明積層体として、特開昭6  
3-30212号公報、特開昭63-134232号公報或いは特開昭63-2  
10 39044号公報などに開示されているものが知られている。

この低放射率透明積層体は、透明基体の上に誘電体層と金属層を合計（ $2n+1$ ）層積層して構成され、更に最上層に保護層が形成されたものである。そして、前記誘電体層としてはZnOが成膜スピードにおいて優れ、また金属層としてはAgが熱線反射機能において優れることも知られている。

15 更に保護膜としては、SiNx、TiO<sub>2</sub>或いはSiAlOxNy（サイアロン）などが知られている。

上述した低放射率透明積層体にあっては、金属層が空気中の水分、酸素、塩素などでマイグレーションを起こして腐食する問題があった。そこで、本出願人は先に特開平9-71441号公報に、上記空気中の水分等は金属層の上層の金属  
20 酸化物層（誘電体層）を透過して金属層まで到達するという知見を得、これに基づき、金属酸化物層を構成する結晶粒子の平均結晶子サイズを20nm以下とすることによって金属酸化物層の緻密化が図れ、上記腐食を防止して積層体の耐久性が向上する提案を行っている。

上記特開平9-71441号に提案した発明において、金属酸化物層の結晶子  
25 サイズを小さくする方法として、1) Znターゲットを用い、スパッタガスを高圧化する方法、2) Znターゲットを用い、スパッタガスである酸素ガスに窒素ガスを混合させる方法、3) AlドープZnOターゲットを用い、酸素を数%添加したArガスを用いスパッタする方法の3つが挙げられているが、前記1)で

はスパッタガスの高圧化によりスパッタ装置内の圧力が不安定になり膜質が不均一になる、前記2)ではスパッタレートが不安定になり膜質が不均一になる、前記3)ではターゲットが高価である、等の問題があり、建築用窓ガラスに代表される大型品には必ずしも有利であるとは言えなかった。

5 一方、金属酸化物層の結晶子サイズを小さくすることを行なわなければ、図10に示すように結晶配向性が高く、しかも表面の凹凸が大きい膜が形成される。結晶配向性が高いと、結晶粒界が厚み方向に揃い、この粒界を介して外部から金属層を劣化せしめる成分、具体的には、酸素、塩素、硫黄、水分などが金属層表面に到達してしまう。

10 また、ZnO層の表面凹凸が大きいと、その上に積層する膜の凹凸も大きくなり、結果として、低放射率透明積層体の表面凹凸は大きくなる。これが、低い耐磨耗性の一つの原因になっていた。また、ZnO層の表面凹凸が金属層に影響して、金属層界面も凹凸となり、金属表面の自由エネルギーが大きくなり、さらにマイグレーションを起こし易くなり腐食し易くなるという問題もあった。

15 金属を劣化せしめる成分の膜内への侵入経路としては、積層体表面からの他、基板側からの侵入も考えられる。基板側からの侵入の場合には、前記成分に加えて、基板から拡散したナトリウムイオンやカルシウムイオン等のアルカリ成分の金属膜への到達が挙げられる。

なお、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{TiO}_2$ 或いは $\text{SiAlO}_x\text{Ny}$ （サイアロン）などの保護膜は無定形であり、結晶の粒界が厚み方向に揃っていないが、金属層よりも外側に形成される誘電体層の結晶配向性が高い場合、金属層の劣化抑制が充分でないことが実験の結果判明した。

### 発明の開示

25 本発明者らは低放射率透明積層体の耐久性、即ち金属層（Ag）の劣化は、誘電体層の結晶配向性に依存するとともに、誘電体層の結晶配向性を崩して無定形ライク（無定形に近い状況または無定形）にするには下層にアモルファス層を設けることが有効且つ簡便であるとの知見を得、これに基づいて本発明を成したもの

のである。

即ち、本発明に係る低放射率透明積層体は、基板上に誘電体層と金属層とを積層した低放射率透明積層体において、少なくとも1層の誘電体層が少なくとも1層のアモルファス層によって膜厚方向に分割された構成とした。

5 アモルファス層の上に誘電体層として例えばZnOを形成すると、ZnOの柱状結晶構造が崩れ無定形ライクとなり、アモルファス層だけでなく誘電体層も外部からの水分やガスの侵入を防ぐバリアとして機能する。

また、ZnO層の表面凹凸が小さくなるので、結果として、低放射率透明積層体の表面が平滑になり耐磨耗性が向上する。さらに、柱状構造が崩れたZnO層10の上に形成された金属層の界面も平滑になり、自由エネルギーが低下してマイグレーションが抑制され、腐食に対する耐久性も向上する。

このような誘電体層をアモルファス層で膜厚方向に分割する方法は、従来の製造装置の安定稼動下にて簡単に適用でき、建築用窓ガラスをはじめとする大型物品に適用する上で、非常に有利である。

15 前記アモルファス層によって分割される誘電体層としては、Zn、Sn、Ti、In、Biからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む酸化物層が挙げられ、この中では酸化亜鉛を主成分とする層が成膜速度等において有利である。

また、アモルファス層によって分割される誘電体層としては、金属層よりも外側、例えば、基板から最も近い金属層を基準として、基板とは反対側に位置する20誘電体層を分割する。水分の透過などを防止するのが目的であるで、金属層よりも外側の誘電体層をアモルファス層によって分割するのが好ましい。

金属層が複数層ある場合、最も外側の誘電体層をアモルファス層によって分割する場合と、それ以外の誘電体層をアモルファス層によって分割する場合、及びそれらの両方を行う場合がある。最も外側の誘電体層をアモルファス層によって分割する場合には、アモルファス層とその上の誘電体層が、外部からの水分やガスの侵入を防ぐバリアとして機能し、積層体の耐久性が向上する。それ以外の誘電体層をアモルファス層によって分割する場合には、アモルファス層とその上の誘電体層が、それより基板側にある金属層を、外部からの水分やガスから守る。

さらに、アモルファス層によって、その上の誘電体層の結晶成長が抑制されその上に形成される層の表面凹凸が小さくなり、前記理由によって、耐磨耗性と耐久性が向上するだけではなく、アモルファス層より上に形成される金属層の平滑性が向上することで、積層体の放射率がより低くなり（すなわち、より断熱性が向上する）、また可視光透過率が若干高くなる。誘電体層の全てを、アモルファス層によって分割すれば、それらのアモルファス層の相乗効果によって、耐久性や耐磨耗性、断熱性等はさらに向上する。

また、一つの誘電体層を複数のアモルファス層によって分割することで、誘電体層の結晶化がより抑えられ、耐久性や耐磨耗性、断熱性等はさらに向上する。

前記アモルファス層としては、窒化物層、酸窒化物層、アモルファス酸化物層等が挙げられ、前記窒化物層としては、Si、Al、Ti、Snからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む窒化物、前記酸窒化物層としては、Si、Al、Ti、Snからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む酸窒化物、前記アモルファス酸化物層としては、Si、Al、Ti、Snからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むアモルファス酸化物が好ましい。これらアモルファス層のうち、窒化珪素層を用いると、耐久性や耐磨耗性や断熱性等が最も顕著に向上するので、窒化珪素がさらに好ましく用いられる。

前記金属層の膜厚としては、5 nm以上25 nm以下、好ましくは、5 nm以上16 nm以下とし、前記誘電体層の膜厚としては、5 nm以上50 nm以下、好ましくは、5 nm以上30 nm以下とし、更にアモルファス層の膜厚としては、3 nm以上30 nm以下、好ましくは、5 nm以上20 nm以下とする。

アモルファス層について、3 nm未満ではその上に形成する誘電体層を無定形化するのに不十分であり、30 nmを超えて形成してもそれ以上の効果はなく、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ をアモルファス層として選定した場合には、成膜に時間がかかるので30 nm以下とするほうが有利である。

また、前記積層体のさらに上に、前記アモルファス層からなる保護層を設けることで、さらに耐久性が向上するので好ましい。この時の最表面のアモルファス層からなる保護層の膜厚としては、5 nm以上50 nm以下、好ましくは、5 n

m以上30nm以下とする。

また、前記金属層と金属酸化物層の界面のうち基板から遠い方の界面に、成膜中の金属層の劣化を防止する金属または金属酸化物等からなる犠牲層を挿入してもよい。犠牲層の具体例としてはTi、Zn、Zn/Sn合金、Nbないしこれら酸化物を用いることができる。

また、金属層としてはAg膜が好ましく用いられるが、この他、AgにPd、Au、In、Zn、Sn、Al、Cu等他の金属をドープしたものでも良い。誘電体層の結晶配向性については、X線回折を用いて定量的に特定することが可能である。即ち、低放射率透明積層体のCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折ピークのうち、 $32^\circ \leq 2\theta$  (回折角)  $\leq 35^\circ$ に極大のあるピークの積分幅 $\beta_i$ が0.43以上1.20以下、好ましくは0.50以上1.20以下であれば、十分に誘電体の結晶配向性がなくなっているといえる。

なお、誘電体のうち酸化亜鉛の(002)回折線に基づくピークは $32^\circ \leq 2\theta$  (回折角)  $\leq 35^\circ$ に極大がある。

15

#### 図面の簡単な説明

- 【図1】 第1実施例に係る低放射率透明積層体の断面図
- 【図2】 第1実施例の変形例の断面図
- 【図3】 第2実施例に係る低放射率透明積層体の断面図
- 【図4】 第2実施例の変形例の断面図
- 【図5】 第3実施例に係る低放射率透明積層体の断面図
- 【図6】 第3実施例の変形例の断面図
- 【図7】 第4実施例に係る低放射率透明積層体の断面図
- 【図8】 第5実施例に係る低放射率透明積層体の断面図
- 【図9】 アモルファス層により膜厚方向に分割された誘電体層の模式図
- 【図10】 従来の誘電体層の結晶成長模式図（柱状結晶構造）
- 【図11】 低放射率透明積層体を施すために用いたスパッタ装置の概略構成図

## 【図12】 結晶配向性を示すX線回折グラフ

## 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。図1は第1実施例に係る低放射率透明積層体の断面図、図2は第1実施例の変形例の断面図であり、第1実施例に係る低放射率透明積層体は透明基体としてのガラス板の上に結晶配向性の高い誘電体層としてZnO層を形成し、この誘電体層の上に金属層としてAg層を形成し、この金属層の上に結晶配向性の高い誘電体層としてZnO層を形成し、この誘電体層の上にアモルファス層としてSiNx層を形成し、このアモルファス層の上に結晶配向性が低くなる誘電体層としてZnO層を形成し、この誘電体層の上に保護機能を有する保護層としてSiNx層を形成している。

図2に示す第1実施例の変形例は、金属層(Ag)の上に犠牲層(TiOx)を形成している。この犠牲層は誘電体層(ZnO)を反応性スパッタリングで形成する場合に特に有効に作用する。即ち、金属層(Ag)の上に直接誘電体層(ZnO)を形成すると、スパッタリングの際にAgが酸素と結合し劣化しやすい。そこで、金属層(Ag)の上にTiを形成する。すると、このTiがスパッタリングの際の酸素と結合してTiOxとなりAgが酸素と結合するのを防止する。

図3は第2実施例に係る低放射率透明積層体の断面図、図4は第2実施例の変形例の断面図であり、第2実施例に係る低放射率透明積層体は、金属層(Ag)を2層とし、各金属層(Ag)の上に犠牲層(TiOx)を形成している。そして、内側(ガラスに近い側)の金属層(Ag)と外側(ガラスに遠い側)の金属層(Ag)の間に設ける誘電体を2層構造とし、内側の金属層(Ag)側に結晶配向性の高い誘電体層としてZnO層を形成し、この誘電体層の上にアモルファス層としてSiNx層を形成し、このアモルファス層の上に結晶配向性が低くなる誘電体層としてZnO層を形成している。また、第2実施例の変形例では各金属層(Ag)の上に犠牲層(TiOx)を形成していない。

図5は第3実施例に係る低放射率透明積層体の断面図、図6は第3実施例の変形例の断面図であり、第3実施例では金属層(Ag)の上に犠牲層(TiOx)

- を形成し、その変形例では犠牲層（T i O x）を形成していないのは第2実施例と同様である。第3実施例に係る低放射率透明積層体は、金属層（A g）を2層とし、内側（ガラスに近い側）の金属層（A g）と外側（ガラスに遠い側）の金属層（A g）の間に設ける誘電体を3層構造とし、内側の金属層（A g）側に結晶配向性の高い誘電体層としてZ n O層を形成し、この誘電体層の上にアモルファス層としてS i N x層を形成し、このアモルファス層の上に結晶配向性が低くなる誘電体層としてZ n O層を形成し、更にこの上にアモルファス層としてS i N x層を形成し、このアモルファス層の上に結晶配向性が低くなる誘電体層としてZ n O層を形成している。
- 10 図7は第4実施例に係る低放射率透明積層体の断面図であり、第4実施例に係る低放射率透明積層体は、金属層（A g）を2層とし、ガラスと、内側（ガラスに近い側）の金属層（A g）との間に設ける誘電体層および内側の金属層（A g）と外側の金属層（A g）の間に設ける誘電体層をそれぞれ2層構造とし、各2層構造の誘電体はガラスに近い側に結晶配向性の高い誘電体層としてZ n O層を形成し、この誘電体層の上にアモルファス層としてS i N x層を形成し、このアモルファス層の上に結晶配向性が低くなる誘電体層としてZ n O層を形成している。

15 図8は第5実施例に係る低放射率透明積層体の断面図であり、第5実施例に係る低放射率透明積層体は、金属層（A g）を2層とし、ガラスと、内側の金属層（A g）との間に設ける誘電体層、内側の金属層（A g）と外側の金属層（A g）の間に設ける誘電体層及び外側の金属層（A g）の外側に設ける誘電体層をそれぞれ2層構造とし、各2層構造の誘電体はガラスに近い側に結晶配向性の高い誘電体層としてZ n O層を形成し、この誘電体層の上にアモルファス層としてS i N x層を形成し、このアモルファス層の上に結晶配向性が低くなる誘電体層としてZ n O層を形成している。

20 なお、実施例2、3、4にあっては外側の金属層（A g）の更に外側に形成する誘電体層（Z n O）については、結晶配向性の低いものにしなかったが、外側の金属層（A g）の更に外側に形成する誘電体層（Z n O）を結晶配向性の低いものとしてもよい。

前記した第1～第5実施例のアモルファス層の上に形成される誘電体層（ZnO）は図9に模式的に示すように結晶の配向性が崩れしており、また表面の平滑性が向上している。次に、具体的な実施例と比較例について説明する。

（実施例1）

- 5 厚さ3mm×2500mm×1800mmの通常のフロートガラスの片側表面上に、図11に示すような、カソードを5セット有した、いわゆるロードロック式インライン型マグнетロンスパッタ装置により、図1に示した構造、即ち、ガラス/ZnO/Ag/ZnO/SiNx/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を膜付した。
- 10 膜付は、洗浄した板ガラス（G）を図11に示したコーティング装置の入口からロードロックチャンバー（1）に搬送して所定の圧力まで真空排気し、コーティングチャンバー（2）に搬送した後、コーティングチャンバー（2）中にスパッタガスを導入し、排気ポンプとバランスさせて所定の圧力に調整した後、カソード（3）に電力を印加し、放電を発生させて、各カソードにセットされた材料  
15 をスパッタすることにより実施した。

なお本実施例では、コーティング時のガラスは特に加熱せず室温にて膜付した。  
以下にコーティングの詳細について記述する。

- まず、チャンバー中にArガスに酸素ガスを2%添加した混合ガスを圧力0.40Paとなるように導入し、アルミナを2質量%添加した酸化亜鉛焼結体ターゲット（サイズ：3100mm×330mm）をセットしたカソード（3a）に直流30kWを印加してスパッタリングを引き起こし、カソード下でガラスを往復させることにより、第1層としてアルミニウムが添加された酸化亜鉛膜を形成した。

- 次に、チャンバー中のガスをArガスに切り替え圧力を0.45Paとなるようにして、銀ターゲット（サイズ：3100mm×330mm）をセットしたカソード（3c）に直流14kWを印加してスパッタリングを引き起こし、カソード下にガラスを通過させることにより、第2層として銀膜を形成した。

その次に、第1層と同様の方法で第3層のアルミニウムが添加された酸化亜鉛

膜を形成した。

次に、チャンバー中のガスをN<sub>2</sub>ガスに切り替え圧力を0.45 Paとなるようにし、アルミニウムを10質量%添加した珪素ターゲット（サイズ：2900 mm×直径150 mm）をセットしたカソード（3 e）に直流50 kWを印加して反応性スパッタリングを引き起こし、カソード下でガラスを往復させることにより、第4層としてアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

その次に、第1層と同様の方法で第5層のアルミニウムが添加された酸化亜鉛膜を形成し、最後に、第4層と同様の方法で第6層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

膜の厚さはガラスを通過させる速度と往復回数により調節し、第1層を10 nm、第2層を9 nm、第3層を26 nm、第4層を5 nm、第5層を9 nm、第6層を7 nmとした。

#### （実施例2）

実施例1と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、図3と同様の構成、即ちガラス/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiNx/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

まず、チャンバー中に酸素ガスを圧力0.40 Paとなるように導入し、亜鉛ターゲット（サイズ：3100 mm×330 mm）をセットしたカソード（3 b）に直流55 kWを印加して反応性スパッタリングを引き起こし、カソード下でガラスを往復させることにより、第1層として酸化亜鉛膜を形成した。

次に、チャンバー中のガスをArガスに切り替え圧力を0.45 Paとなるようにし、銀ターゲット（サイズ：3100 mm×330 mm）をセットしたカソード（3 c）に直流8 kWを印加し、同時に、チタンターゲット（サイズ：3100 mm×330 mm）をセットしたカソード（3 d）に直流8 kWを印加して、両カソード下にガラスを通過させることにより、第2層と第3層の銀膜とチタン膜を形成した。

次に、第1層と同様の方法で第4層の酸化亜鉛膜を形成した。この第4層の酸

化物膜形成時に、第3層のチタン膜は自らを酸化させることにより銀膜の劣化を防ぐいわゆる犠牲層の役割を果たす。

次に、チャンバー中のガスをN<sub>2</sub>ガスに切り替え圧力を0.45Paとなるよう以し、アルミニウムを10質量%添加した珪素ターゲット（サイズ：2900mm×直径150mm）をセットしたカソード（3e）に直流50kWを印加してスパッタリングを引き起こし、カソード下でガラスを往復させることにより、第5層としてアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

その次に、第1層と同様の方法で第6層の酸化亜鉛膜を形成し、第2層、第3層と同様の方法で第7層の銀膜と第8層のチタン膜を形成し、第1層と同様の方法で第9層の酸化亜鉛膜を形成して（この時、第8層のチタン膜は第3層と同様に犠牲層として酸化される）、最後に、第5層と同様の方法で第10層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。膜の厚さはガラスを通過させる速度と往復回数により調節し（第7層だけは電力も調整する）、第1層を13nm、第2層を6nm、第3層を3nm、第4層を45nm、第5層を6nm、第6層を25nm、第7層を13nm、第8層を3nm、第9層を22nm、第10層を8nmとした。

### （実施例3）

実施例1と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、図5と同様の構成、即ちガラス/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiNx/ZnO/SiNx/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

実施例2と同様の方法で、第1層の酸化亜鉛膜、第2層の銀膜、第3層のチタン膜（犠牲層として働いた後、酸化チタン膜）、第4層の酸化亜鉛膜、第5層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜、第6層の酸化亜鉛膜を形成した。

次に、第5層、第6層と同様の方法で、第7層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜と第8層の酸化亜鉛膜を形成し、その次に、第2層、第3層、第4層、第5層と同様の方法で、第9層の銀膜、第10層のチタン膜、第11層の酸化亜

鉛膜（この時、第10層のチタン膜は同様に犠牲層として酸化される）、第12層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

膜の厚さはガラスを通過させる速度と往復回数により調節し（第9層だけは電力も調整する）、第1層を19nm、第2層を6nm、第3層を3nm、第4層を16nm、第5層を13nm、第6層を17nm、第7層を14nm、第8層を18nm、第9層を13nm、第10層を3nm、第11層を11nm、第12層を19nmとした。

#### （実施例4）

実施例1と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、図10 7と同様の構成、即ちガラス/ZnO/SiNx/ZnO/Ag/TiOx/ZnO/SiNx/ZnO/Ag/TiOx/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

実施例2と同様の方法で、第1層の酸化亜鉛膜、第2層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜、第3層の酸化亜鉛膜、第4層の銀膜、第5層のチタン膜（犠牲層として働いた後、酸化チタン膜）、第6層の酸化亜鉛膜、第7層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜、第8層の酸化亜鉛膜を形成した。

次に、第4層、第5層、第6層と同様の方法で、第9層の銀膜、第10層のチタン膜、第11層の酸化亜鉛膜（この時、第10層のチタン膜は同様に犠牲層として酸化される）、第12層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

膜の厚さはガラスを通過させる速度と往復回数により調節し（第9層だけは電力も調整する）、第1層を4nm、第2層を5nm、第3層を4nm、第4層を6nm、第5層を3nm、第6層を45nm、第7層を6nm、第8層を25nm、第9層を13nm、第10層を3nm、第11層を22nm、第12層を8nmとした。

#### （実施例5）

実施例1と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、図7と同様の構成、即ちガラス/ZnO/SiNx/ZnO/Ag/TiOx/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

$\text{ZnO/SiNx/ZnO/Ag/TiOx/ZnO/SiNx/ZnO/SiN}$   
 $\text{x}$ からなる誘電体／銀／誘電体／銀／誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

実施例 2 と同様の方法で、第 1 層の酸化亜鉛膜、第 2 層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜、第 3 層の酸化亜鉛膜、第 4 層の銀膜、第 5 層のチタン膜（犠牲層として働いた後、酸化チタン膜）、第 6 層の酸化亜鉛膜、第 7 層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜、第 8 層の酸化亜鉛膜を形成した。

次に、第 4 層、第 5 層、第 6 層、第 7 層、第 8 層と同様の方法で、第 9 層の銀膜、第 10 層のチタン膜、第 11 層の酸化亜鉛膜（この時、第 10 層のチタン膜は同様に犠牲層として酸化される）、第 12 層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜、第 13 層の酸化亜鉛膜、第 14 層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

膜の厚さはガラスを通過させる速度と往復回数により調節し（第 9 層だけは電力も調整する）、第 1 層を 4 nm、第 2 層を 5 nm、第 3 層を 4 nm、第 4 層を 6 nm、第 5 層を 3 nm、第 6 層を 45 nm、第 7 層を 6 nm、第 8 層を 25 nm、第 9 層を 13 nm、第 10 層を 3 nm、第 11 層を 10 nm、第 12 層を 5 nm、第 13 層を 7 nm、第 14 層を 8 nmとした。

#### （比較例 1）

実施例 1 と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、ガラス／ $\text{ZnO/Ag/TiOx/ZnO/Ag/TiOx/ZnO/SiNx}$ からなる誘電体／銀／誘電体／銀／誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

実施例 2 と同様の方法で、第 1 層の酸化亜鉛膜、第 2 層の銀膜、第 3 層のチタン膜（犠牲層として働いた後、酸化チタン膜）、第 4 層の酸化亜鉛膜を形成した。

次に、第 2 層、第 3 層、第 4 層と同様の方法で、第 5 層の銀膜、第 6 層のチタン膜、第 7 層の酸化亜鉛膜（この時、第 6 層のチタン膜は同様に犠牲層として酸化される）を形成した。最後に、実施例 2 の第 10 層と同様な方法で第 8 層としてアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。

膜の厚さはガラスを通過させる速度と往復回数により調節し（第5層だけは電力も調整する）、第1層を16nm、第2層を6nm、第3層を3nm、第4層を74nm、第5層を13nm、第6層を3nm、第7層を19nm、第8層を9nmとした。

5 (特性評価)

このようにして得られた積層体は、放射率が実施例1では0.090、実施例2では0.035、実施例3では0.030、実施例4では0.028、実施例5では0.026、比較例1では0.040であり、また可視光透過率は、実施例1では83.0%、実施例2では78.1%、実施例3では78.4%、実施例4では78.6%、実施例5では78.7%、比較例1では77.5%であったので、低放射率透明積層体として申し分ない特性を有していた。

また、積分幅 $\beta_1$ については実施例1では0.58、実施例2では0.56、実施例3では0.98、実施例4では0.63、実施例5では0.68であったのに対し比較例1は0.28であった。

15 以下に、実施例1、2、3、4、5および比較例1の特性評価をまとめた（表）を示す。

[表]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
SINx	7	8	19	8	8	9
ZnO						
SINx						
ZnO	22	11	22	10	19	
TiOx	3	3	3	3	3	
Ag	13	13	13	13	13	
ZnO						
SINx						
ZnO	9	25	17	25	25	
SINx	5	6	13	6	6	
ZnO	26	45	16	45	45	74
TiOx		3	3	3	3	3
Ag	9	6	6	6	6	6
ZnO				4	4	
SINx				5	5	
ZnO	10	13	19	4	4	16
ガラス	FL3	FL3	FL3	FL3	FL3	—
明細書中の対応図	図1	図3	図5	図7	図8	
放射率	0.090	0.035	0.030	0.028	0.026	0.040
可視光透過率 (%)	83.0	78.1	78.4	78.6	78.7	77.5
$\beta$	0.58	0.56	0.98	0.63	0.68	0.28
塩水浸漬テスト	○	○	○	○	○	×
剥離破壊荷重 (mN)	—	26	—	—	—	13

コーティングのXRD解析を、CuK $\alpha$ 線を用いて $\theta - 2\theta$ 法で行ったところ、いずれも酸化亜鉛の(002)回折線に基づくと思われるピークが、 $2\theta$ が32°～35°に現れた。この生データを実施例1、実施例2と比較例1について図12に例示する。この回折ピークに対し、K $\alpha$ 1、K $\alpha$ 2の分離、及び標準サンプルによるピーク位置とピークの拡がりの補正を行って積分幅( $\beta_i$ )を計算したところ、実施例1は0.58、実施例2は0.56、実施例3は0.98、比較例1は0.28であった。

コーティングの化学的耐久性を調べるため、塩水浸漬テスト(3重量%NaCl水溶液、20°C)を行ったところ、3時間浸漬しても実施例1、2、3のコーティングには全く変化が見られなかつたが、比較例1のコーティングは強い光のもとでピンホール状の反射の輝点が認められた。

コーティングの耐擦傷性を調べるため、レスカ製スクラッチ試験機CSR-02を用いて、先端半径5μmのダイヤモンド圧子でスクラッチ試験を行ったところ、コーティングが剥離破壊を生じ始める荷重が、実施例2が26mNであるのに対し、比較例1では13mNであった。

#### (比較例2)

比較例1と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、ガラス/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

比較例1と同様の方法で、第1層の酸化亜鉛膜、第2層の銀膜、第3層のチタン膜(犠牲層として働いた後、酸化チタン膜)、第4層の酸化亜鉛膜、第5層の銀膜、第6層のチタン膜、第7層の酸化亜鉛膜(この時、第6層のチタン膜は同様に犠牲層として酸化される)、第8層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。但し、第1層、第4層、第7層の酸化亜鉛膜は、平均結晶子サイズを小さくする目的で、窒素と酸素の1対1の混合ガスを用いて、ガス圧力0.40Paで反応性スパッタにより成膜した。

このようにして得られた積層体は反射色及び透過色の色ムラが生じており、均

一性に問題があった。

(比較例 3)

比較例 1 と同じスパッタ装置を用い、同様のフロートガラスの片側表面に、ガラス/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiNxからなる誘電体/銀/誘電体/銀/誘電体サンドイッチ構造の低放射率透明積層体を以下のように膜付した。

比較例 1 と同様の方法で、第 1 層の酸化亜鉛膜、第 2 層の銀膜、第 3 層のチタン膜（犠牲層として働いた後、酸化チタン膜）、第 4 層の酸化亜鉛膜、第 5 層の銀膜、第 6 層のチタン膜、第 7 層の酸化亜鉛膜（この時、第 6 層のチタン膜は同 10 様に犠牲層として酸化される）、第 8 層のアルミニウムが添加された窒化珪素膜を形成した。但し、第 1 層、第 4 層、第 7 層の酸化亜鉛膜は、平均結晶子サイズを小さくする目的で、酸素ガスの圧力を 1.0 Pa に上げて反応性スパッタにより成膜することを試みた。しかし、ガラスの移動によって真空チャンバ内のコンダクタンスが変化しガス圧力は不安定となった。

15 このようにして得られた積層体は反射色及び透過色の色ムラが生じており、均一性に問題があった。

以上に説明したように本発明によれば、基板上に誘電体層と金属層とを積層した低放射率透明積層体において、少なくとも 1 層の誘電体層が少なくとも 1 層のアモルファス層によって膜厚方向に分割された構成としたので、アモルファス層 20 上に形成する誘電体層の結晶配向性が低下し、誘電体結晶粒界を介して外部から金属層に侵入する成分が低減され、金属層の劣化を効果的に抑制し、耐久性を高めることができる。また誘電体層の表面凹凸が小さくなるので、その上に形成される層の表面凹凸も小さくなり、耐磨耗性が向上するとともに金属層凹凸低減によりマイグレーションが抑制される結果、腐食に対する耐久性も向上する。さらに、金属層の凹凸が小さくなることにより、積層体の放射率がより低くなり、すなわち断熱性が向上し、可視光透過率が高くなるなどの効果も有する。

産業上の利用可能性

本発明は日射遮蔽性、高断熱性を有する透明積層体のうち、特に金属層（A g）の耐久性に優れたものを提供でき、複層ガラス、合わせガラス、電磁波制御機能を有する透明板、面発熱体、透明電極などとして有効である。

## 請求の範囲

1. 基板上に誘電体層と金属層とを積層した低放射率透明積層体において、少なくとも1層の誘電体層が少なくとも1層のアモルファス層によって膜厚方向に分割されていることを特徴とする低放射率透明積層体。
5. 請求の範囲第1項に記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層によって分割される誘電体層が、Zn、Sn、Ti、In、Biからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む酸化物層であることを特徴とする低放射率透明積層体。
10. 請求の範囲第2項に記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層によって分割される誘電体層が、酸化亜鉛を主成分とする層であることを特徴とする低放射率透明積層体。
15. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第3項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層によって分割される誘電体層のうち少なくとも1層が、基板から最も近い金属層を基準として、基板とは反対側に位置することを特徴とする低放射率透明積層体。
20. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第3項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記金属層は1層とされ、前記アモルファス層によって分割される誘電体層は当該金属層を基準として、基板と反対側に位置することを特徴とする低放射率透明積層体。
25. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第6項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層が窒化物層、酸窒化物層、アモルファス酸化物層からなる群より選ばれる少なくとも1層からなることを特徴とする低放射率透明積層体。
30. 請求の範囲第7項に記載の低放射率透明積層体において、前記窒化物層が、

S i、A l、T i、S nからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む窒化物からなることを特徴とする低放射率透明積層体。

9. 請求の範囲第7項に記載の低放射率透明積層体において、前記酸窒化物層が、S i、A l、T i、S nからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む酸窒化物からなることを特徴とする低放射率透明積層体。  
5

10. 請求の範囲第7項に記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス酸化物層が、S i、A l、T i、S nからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むアモルファス酸化物からなることを特徴とする低放射率透明積層体。

10 11. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第10項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、この低放射率透明積層体の最外層はS i、A l、T i、S nからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む窒化物または酸窒化物またはアモルファス酸化物からなる保護層とされていることを特徴とする低放射率透明積層体。

15 12. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第11項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層の膜厚が3 nm以上30 nm以下であることを特徴とする低放射率透明積層体。

13. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第11項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層の膜厚が5 nm以上20 nm以下であることを特徴とする低放射率透明積層体。  
20

14. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第13項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記アモルファス層の少なくとも1層が窒化珪素からなることを特徴とする低放射率透明積層体。

25 15. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第14項に記載の低放射率透明積層体において、前記誘電体層が全て酸化亜鉛を主成分とする層であることを特徴とする低放射率透明積層体。

16. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第15項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記金属層と金属酸化物層の界面のうち基板から遠い方の

界面に、成膜中の金属層の劣化を防止する犠牲層が挿入されたことを特徴とする低放射率透明積層体。

17. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第16項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記金属層がAgを主成分とすることを特徴とする低放射率透明積層体。  
5

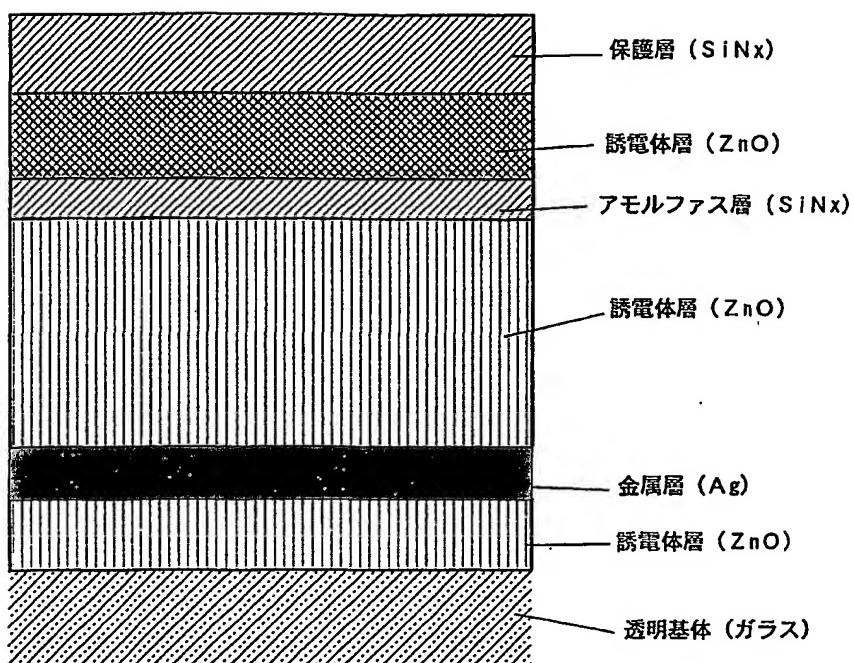
18. 請求の範囲第1項乃至請求の範囲第17項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記低放射率透明積層体のCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折ピークのうち、 $32^\circ \leq 2\theta$ （回折角） $\leq 35^\circ$ に極大のあるピークの積分幅 $\beta_i$ が0.43以上1.20以下であることを特徴とする低放射率透明積層体。

19. 請求の範囲第18項に記載の低放射率透明積層体において、前記積分幅 $\beta_i$ が0.50以上1.20以下であることを特徴とする低放射率透明積層体。  
10

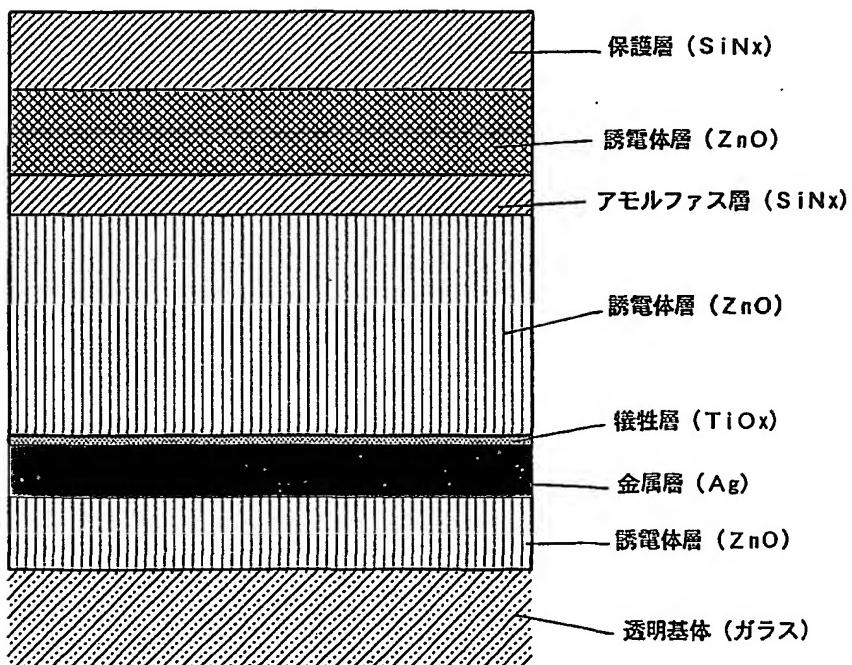
20. 請求の範囲第18項または請求の範囲第19項のいずれかに記載の低放射率透明積層体において、前記 $32^\circ \leq 2\theta$ （回折角） $\leq 35^\circ$ に極大のあるピークが、酸化亜鉛の（002）回折線に基づくピークであることを特徴とする低放射率透明積層体。  
15

1 / 6

【図 1】

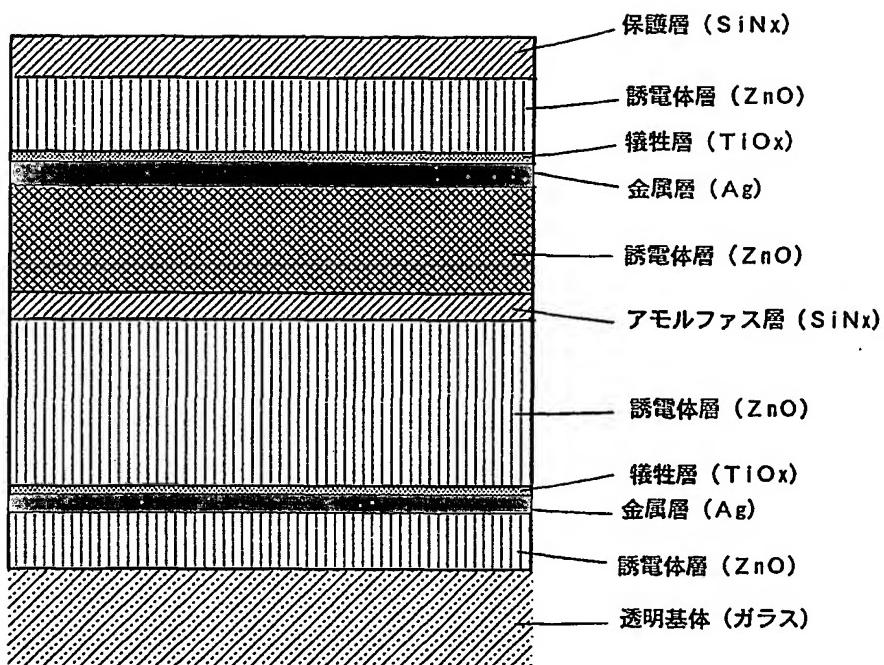


【図 2】

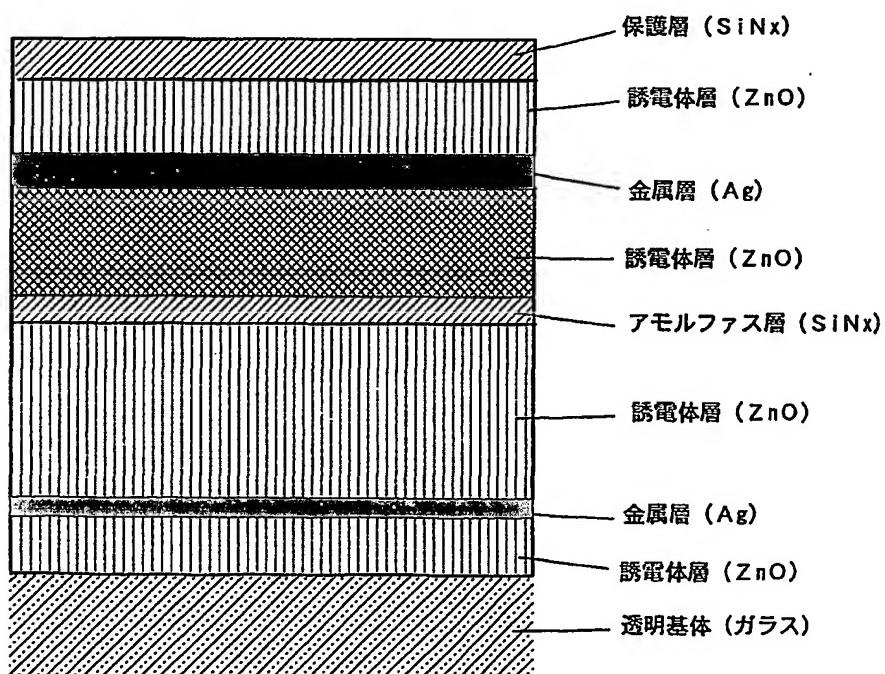


2 / 6

【図3】

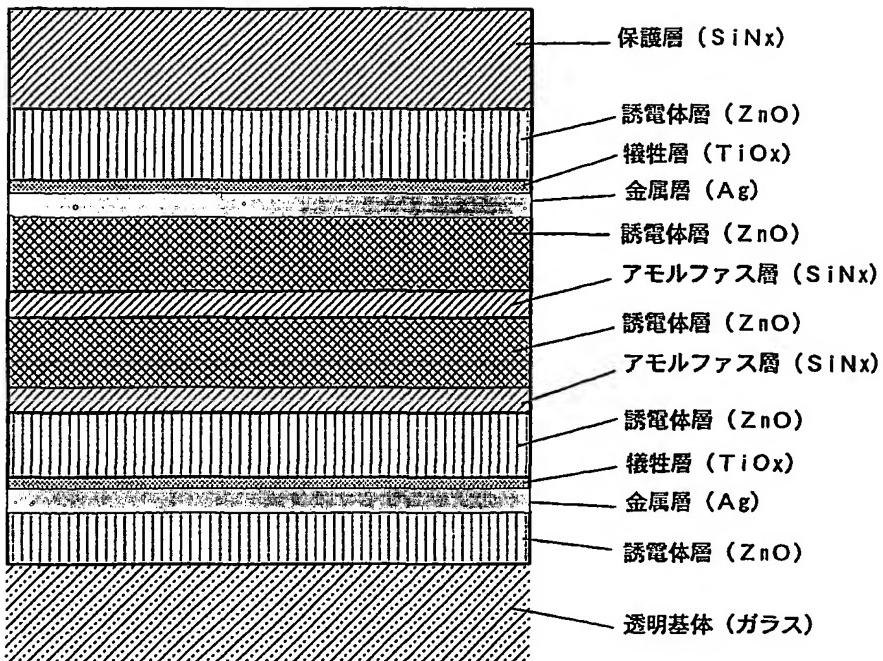


【図4】

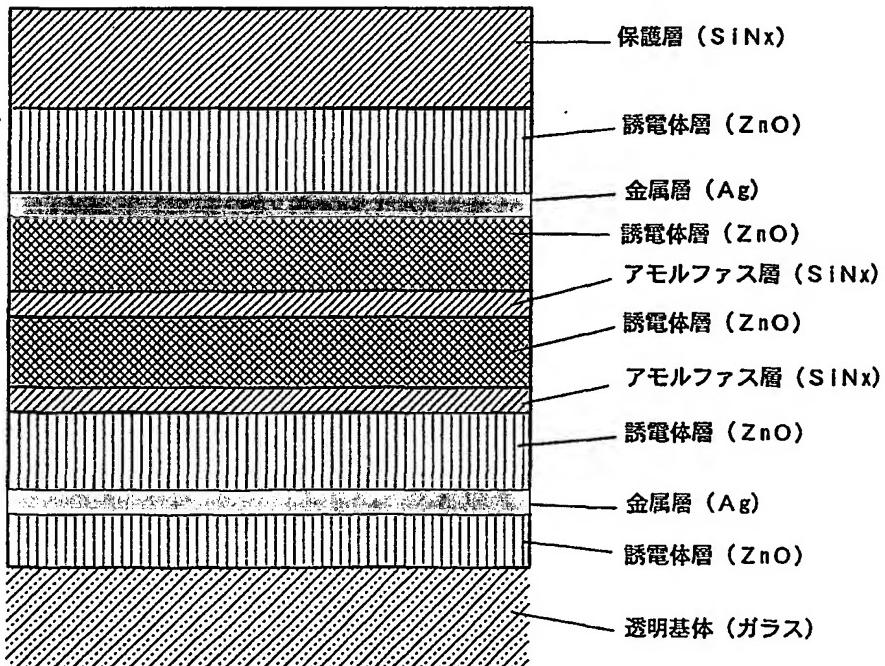


3 / 6

【図 5】

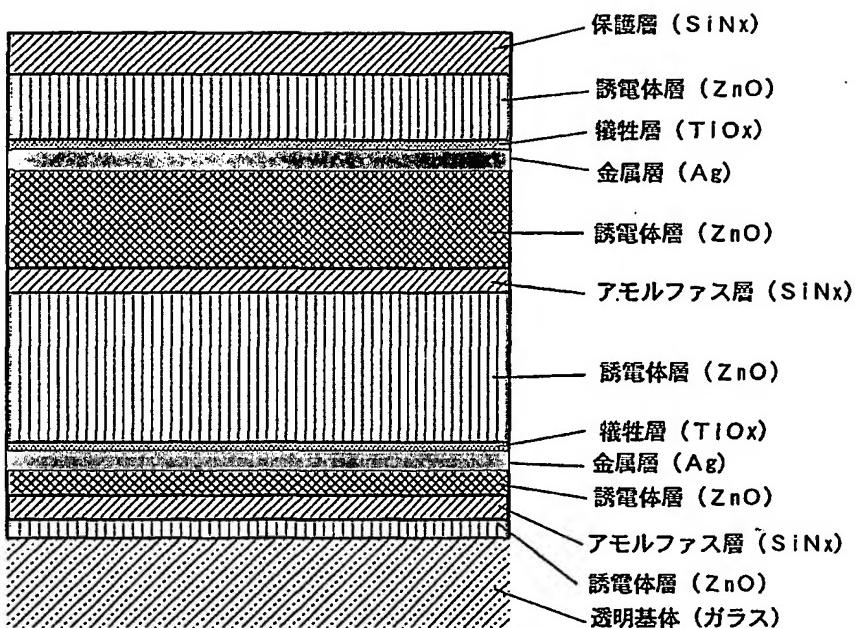


【図 6】

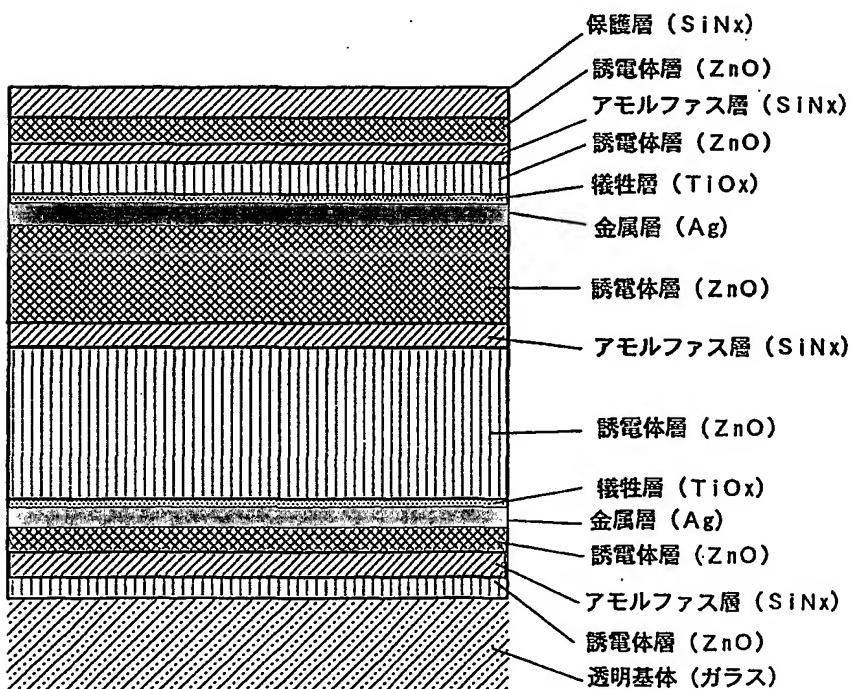


4 / 6

【図 7】

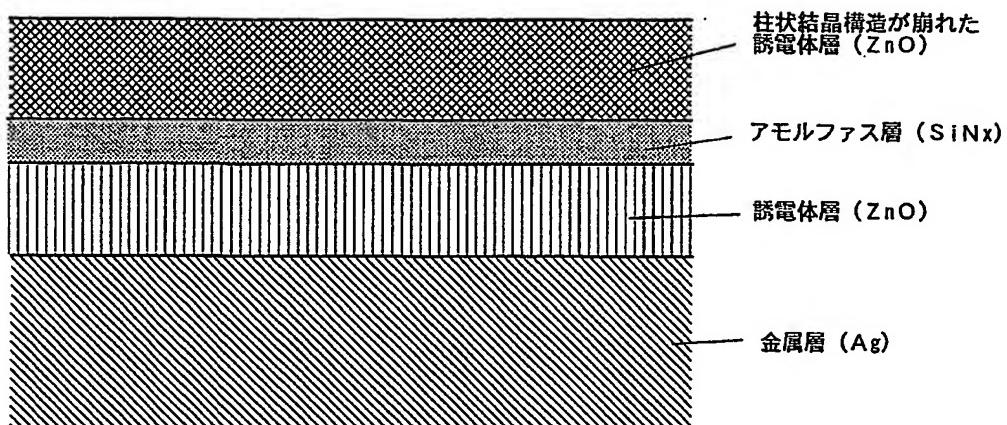


【図 8】

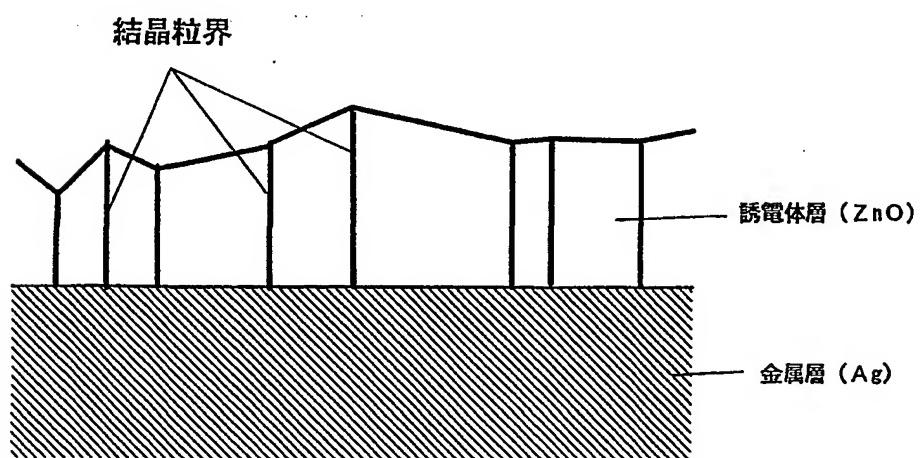


5 / 6

【図 9】

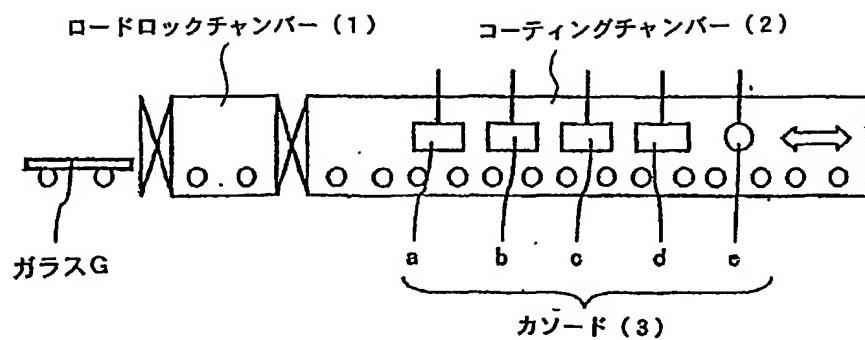


【図 10】

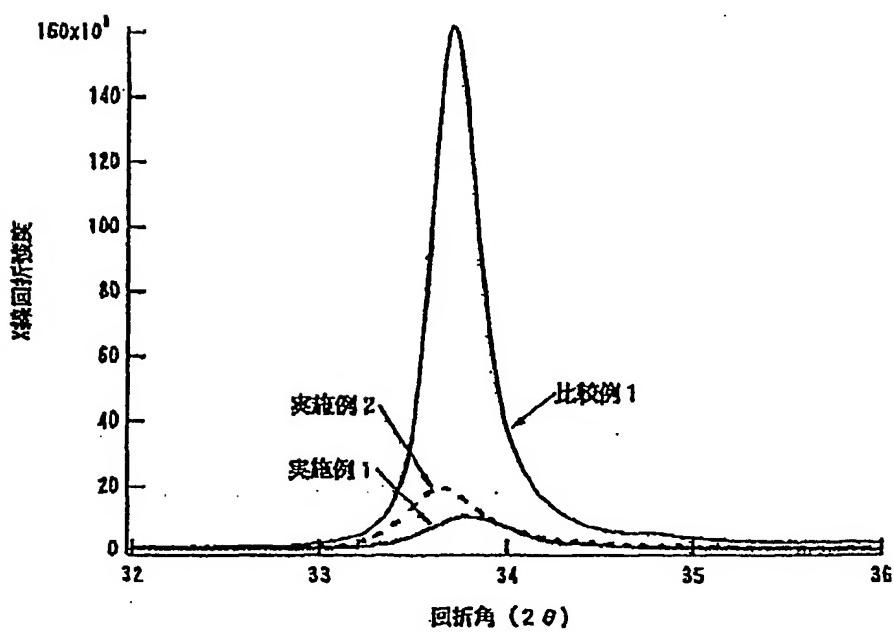


6 / 6

【図 1 1】



【図 1 2】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08584

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B 9/00, C03C 17/36, C23C 14/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B 1/00-35/00, C03C 17/34-17/36, C23C 14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-226235 A (Central Glass Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 11-34216 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 59-18134 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 January, 1984 (30.01.84), Full text (Family: none)	1-20
A	EP 1010677 A1 (Saint-Gobain Vitrage), 21 June, 2000 (21.06.00), Full text & JP 2000-214304 A Full text	1-20
A	JP 11-302038 A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	1-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 November, 2001 (22.11.01)Date of mailing of the international search report  
04 December, 2001 (04.12.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/08584

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl' B 32B 9/00, C03C 17/36, C23C 14/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl'  
 B 32B 1/00-35/00, C03C 17/34-17/36, C23C 14/00-14/58

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-226235 A (セントラル硝子株式会社), 15. 8月. 2000 (15. 08. 00), 全文献 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-34216 A (旭硝子株式会社), 9. 2月. 1999 (09. 02. 99) 全文献 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 59-18134 A (旭硝子株式会社), 30. 1月. 1984 (30. 01. 84)	1-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22. 11. 01	国際調査報告の発送日 04.12.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中田 とし子 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	全文献(ファミリーなし)  EP 1010677 A1 (SAINT-GOBAIN VITRAGE), 21. 6月. 2000 (21. 06. 00) 全文献 & JP 2000-214304 A, 全文献	1-20
A	JP 11-302038 A (日本板硝子株式会社), 2. 11月. 1999 (02. 11. 99) 全文献(ファミリーなし)	1-20